

0- 777360

На правах рукописи



Магдалинова Наталья Александровна

**АЛКИЛИДЕНАНИЛИНЫ: СТРУКТУРА И
РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ В ГИДРИРОВАНИИ**

02.00.03 – органическая химия

02.00.04 – физическая химия

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Иваново – 2009

Работа выполнена на кафедре органической и биологической химии в ГОУ ВПО «Ивановский государственный университет».

Научные руководители
доктор химических наук, профессор
кандидат химических наук, доцент

Клюев Михаил Васильевич
Волкова Татьяна Геннадьевна

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор

Бурмистров Владимир Александрович

доктор химических наук

Шестаков Александр Федорович

Ведущая организация: Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина

Защита состоится «10» июня 2009 года в 14⁰⁰ часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.063.01 при ГОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7.

С диссертацией можно ознакомиться в информационном центре ГОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 10.

Автореферат разослан « 7 » мая 2009 года

Ученый секретарь
совета по защите докторских
и кандидатских диссертаций



Хелевина О.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Каталитическое гидрогенизационное аминирование – перспективный способ получения вторичных аминов, которые относятся к числу важнейших продуктов общего и тонкого органического синтеза. Полупродукты этого способа – азометины (основания Шиффа, или имины) – широко применяются в качестве биологически активных соединений, жидких кристаллов, люминофоров, красителей, стабилизаторов полимеров, присадок к топливам и маслам. На их основе разработаны эффективные антидепрессанты, антимикробные, снотворные, психотропные, противовоспалительные, противоопухолевые и другие медицинские препараты. Благодаря разнообразному строению и спектру проявляемых свойств, они являются удобными объектами для изучения ряда теоретических вопросов органической химии.

Применение квантово-химических методов позволяет лучше понять суть известных экспериментальных данных, получить корректные прогнозы и количественные оценки реакционной способности органических соединений. Наибольшую значимость приобретают такие теоретические результаты, которые невозможно, крайне трудно или слишком дорого получить экспериментальными средствами. К тому же квантово-химические расчеты оказываются полезными и в решении такой актуальной задачи современной химии, как сравнение строения и свойств веществ в газовой фазе и растворах.

Работа выполнена в рамках Программы Министерства образования и науки РФ «Развитие научного потенциала высшей школы», проекты РНП.2.2.1.1.7181 и РНП.2.2.1.1.2820, а также поддержана внутренним грантом Ивановского государственного университета «Развитие научно-исследовательской и инновационной деятельности молодых преподавателей, сотрудников, аспирантов и студентов на 2008-2009 гг.».

Цель работы. Экспериментальное и квантово-химическое изучение реакции гидрогенизационного аминирования алифатических альдегидов ароматическими аминами.

Поставленная цель требовала решения следующих задач:

1. Проведение жидкофазного каталитического гидрогенизационного аминирования пропаналя функциональными производными анилина.
2. Определение каталитической активности металлосодержащих (Pt, Pd) углеродных наноматериалов на примере реакции гидрогенизационного аминирования пропаналя 4-аминобензойной кислотой.
3. Определение маршрута и структуры переходных состояний реакции образования азометинов с использованием методов квантовой химии.
4. Систематизация результатов квантово-химического изучения геометрического и электронного строения молекул 68 азометинов и 5 енаминов.
5. Изучение таутомерного равновесия азометин \rightleftharpoons енамин методами ЯМР (^1H , ^{13}C) спектроскопии и квантовой химии в континуальном приближении.

Научная новизна. Впервые проведено жидкофазное каталитическое гидроаминирование пропаналя 4-аминофенолом, 3-фенилендиамином, 3- и 4-аминобензойными кислотами с образованием вторичных жирно-ароматических аминов в мягких условиях.

Впервые изучена каталитическая активность металлосодержащих (Pt, Pd) углеродных наноматериалов в модельной реакции гидрогенизационного аминирования пропаналя 4-аминобензойной кислотой.

С применением квантово-химических полуэмпирических и неэмпирических методов расчета впервые изучены:

- маршрут реакции образования азометиннов, который, как установлено, идет через два переходных состояния с образованием соответствующего промежуточного продукта полуаминиала (карбиноламина);

- особенности геометрического и электронного строения молекул 68 азометиннов и 5 енаминов;

- имин-енаминное таутомерное равновесие, показавшее, что в исследуемых условиях преобладает енаминная форма.

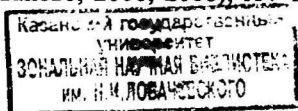
Впервые с использованием континуальной модели проведено систематическое исследование влияния растворителя на таутомерное равновесие, изменение структуры молекул, характеристики электронного распределения и другие свойства азометиннов и соответствующих им енаминов.

Практическая значимость работы. Металлосодержащие (Pt, Pd) углеродные наноматериалы могут быть использованы в качестве катализаторов в реакциях гидроаминирования.

В ходе исследования систематизированы полученные методами квантовой химии данные о структуре, электронных и энергетических свойствах 68 молекул азометиннов и 5 енаминов и их сольватов.

Результаты гидрогенизационного аминирования и результаты квантово-химических расчетов рассматриваемых соединений войдут в общую базу систематических исследований на кафедре, будут отражены в тематических обзорных статьях и монографии.

Апробация работы. Основные результаты проведенных исследований были представлены в виде устных и стендовых докладов на Научных конференциях фестиваля студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодая наука в классическом университете» (Иваново, 2005, 2006); II и III школах-семинарах «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул» (Иваново, 2005, 2007); VIII молодежной научной школе-конференции по органической химии (Казань, 2005); I Всероссийской школе-конференции «Молодые ученые – Новой России. Фундаментальные исследования в области химии и инновационная деятельность», (Иваново, 2005); I и III Региональных конференциях молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения) (Иваново, 2006, 2008); XV Международной конференции



студентов, аспирантов и молодых учёных по фундаментальным наукам «Ломоносов-2008» (Москва, 2008); Всероссийской выставке научно-технического творчества молодежи (НТТМ) (Москва, 2008); XIV Симпозиуме по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул (Челябинск, 2008); 1-ой школе-семинаре молодых ученых «Органические и гибридные наноматериалы» (Иваново, 2008); 2nd International IUPAC Conference on Green Chemistry (Moskwa-S.Peterburg, 2008); 5-ой Зимней школе-конференции «Магнитный резонанс и его приложения» (С.-Петербург, 2008).

Публикации. По результатам работы опубликовано 6 статей, 3 из которых в журналах, рекомендованных ВАК, и 13 тезисов докладов.

Личный вклад автора. Экспериментальные исследования и обработка полученных результатов проведены лично автором. Постановка задачи, планирование эксперимента, анализ результатов исследования, формулирование выводов диссертации выполнены совместно с научными руководителями д.х.н., профессором Ключевым М.В. и к.х.н., доцентом Волковой Т.Г.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, основных выводов, списка литературы и приложения. Работа изложена на 116 страницах машинописного текста, включает 15 рисунков, 16 схем, 27 таблиц и приложение. Список литературы содержит 160 наименований источников литературы отечественных и зарубежных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выполненных исследований, сформулированы цель работы, ее научная новизна и практическая значимость. Приведены сведения об апробации работы и публикациях.

Глава 1. Обзор литературы включает в себя два раздела. Первый раздел посвящен анализу процесса синтеза вторичных жирно-ароматических аминов (гидрогенизационного аминирования) и его основных стадий: конденсации альдегидов первичными аминами с образованием оснований Шиффа и каталитического восстановления. Во втором разделе освещены возможности современных квантово-химических методов расчета в определении строения отдельных молекул и молекулярных ассоциатов, описании механизмов химических реакций на молекулярном уровне, также приведены результаты некоторых работ по применению расчетных параметров для оценки реакционной способности соединений, в частности, содержащих связь $>C=N-$.

Глава 2. Экспериментальная часть содержит методики синтеза и активации катализаторов, жидкофазного каталитического гидрогенизационного аминирования; результаты РФА, ИК и ЯМР спектроскопии (1H , ^{13}C). Описаны методики квантово-химических расчетов для исследования индивидуальных молекул и с учетом растворителя.

Глава 3. Обсуждение результатов состоит из трех разделов.

3.1. Гидроаминирование пропаналя функциональными производными анилина

Проведено гидрогенизационное аминирование пропаналя 4-аминофенолом, 3-фенилендиамином, 3- и 4-аминобензойными кислотами (схема 1). Реакция

гидроаминирования протекала в кинетической области (значения критерия Тиле 0.01–0.1 в зависимости от условий и субстратов) и имела нулевой порядок по субстрату и первый порядок по водороду и катализатору. Наблюдаемую скорость реакции измеряли волюмометрическим методом по поглощению водорода. Кинетические и энергетические характеристики показаны в табл. 1. Наиболее активно гидроаминирование пропаналя в этаноле идет аналогами анилина с заместителями I-ого рода в бензольном кольце, увеличивающим электронную плотность на связях $>C=N-$ и $>C=C<$.

Схема 1

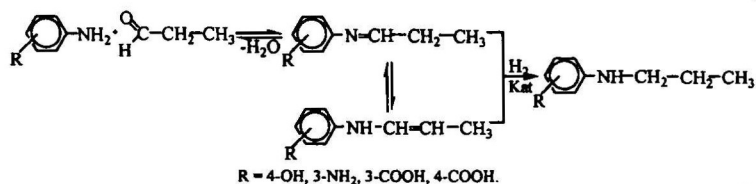


Таблица 1

Кинетические и энергетические характеристики реакции гидроаминирования пропаналя ароматическими аминами

№ п/п	Аминирующий агент	T, K	$k_{\text{эф}}^c$, л/с·г-ат Pd	E^\ddagger , кДж/моль	ΔS^\ddagger , Дж/моль·К
1	4-Аминофенол (в этаноле)	298	1.20	34±3	-137±10
		308	1.48		
		318	1.91		
2	3-Фенилендиамин ^{a)} (в этаноле)	298	1.01	37±4	-128±13
		308	1.27		
		318	1.68		
3	3-Фенилендиамин ^{b)} (в этаноле)	298	1.01	38±4	-125±13
		308	1.31		
		318	1.70		
4	3-Аминобензойная кислота (в этаноле)	298	0.78	41±4	-117±13
		308	0.98		
		318	1.33		
5	3-Аминобензойная кислота (в 2-пропанол)	298	0.49	50±5	-91±17
		308	0.65		
		318	0.87		
6	4-Аминобензойная кислота (в этаноле)	298	0.64	44±4	-109±13
		308	0.81		
		318	1.15		
7	4-Аминобензойная кислота (в 2-пропанол)	298	0.37	53±6	-83±20
		308	0.48		
		318	0.69		

Условия: 2 ммоль амина, 2 ммоль альдегида; 25 мл растворителя (этанол, 2-пропанол); P_{H_2} =0.1 МПа, 200 мг 0.84% Pd/C.

Примечание. ^{a)} 80 мг NaOH, 2 ммоль пропаналя.

^{b)} 160 мг NaOH, 4 ммоль пропаналя.

^{c)} Ошибка определения константы скорости составила в среднем 4–5%.

Строение образующегося в результате гидроаминирования вторичного жирно-ароматического амина подтверждено методами ИК и ЯМР (^1H , ^{13}C) спектроскопии.

3.2. Изучение каталитической активности металлсодержащих углеродных наноматериалов в реакциях гидроаминирования

Одной из важных задач современной химии и химической технологии является получение новых эффективных катализаторов. В последнее время особое внимание уделяется получению и изучению каталитических свойств металлсодержащих углеродных наноматериалов (УНМ). В этой связи в настоящей работе был протестирован ряд образцов металлсодержащих УНМ на наличие каталитических свойств в реакции гидрогенизационного аминирования.

3.2.1. Каталитическая активность палладийсодержащей фуллереновой сажи

Палладийсодержащая фуллереновая сажа (Pd/ФС) была получена методом осаждения палладия на носитель из раствора хлорида палладия в 1н соляной кислоте с последующей активацией в токе водорода. Каталитическая активность изучена в модельной реакции гидрогенизационного аминирования пропаналя 4-аминобензойной кислотой. В табл. 2 представлены кинетические и энергетические характеристики модельной реакции в присутствии Pd/C и Pd/ФС. Фуллереновая сажа в качестве носителя увеличивает удельную поверхность катализатора, способствует более высокой каталитической активности палладия в реакциях гидроаминирования.

Таблица 2

Кинетические и энергетические характеристики реакции гидроаминирования пропаналя 4-аминобензойной кислотой на Pd/ФС

Растворитель	T, K	$k_{\text{эф}}^a$, л/с·г-ат. Pd	E^\ddagger , кДж/моль	ΔS^\ddagger , Дж/моль·K
Этанол	298	0.75	39 ± 4	-124 ± 13
	308	0.93		
	318	1.25		
2-Пропанол	298	0.45	49 ± 5	-94 ± 17
	308	0.58		
	318	0.78		

Условия: 2 ммоль пропаналя, 2 ммоль 4-аминобензойной кислоты; 200 мг Kat, 10 мг NaNH_4 ; 25 мл растворителя (этанол, 2-пропанол); $P_{\text{H}_2}=0.1$ МПа.

Примечание. ^a) Ошибка определения константы скорости составила в среднем 4–5%.

3.2.2. Каталитическая активность платинусодержащих углеродных наноматериалов

В аналогичной модельной реакции при температуре 318 K был протестирован ряд платинусодержащих углеродных наноматериалов¹ (табл. 3). В работе изучены УНМ разной природы: углеродные нановолокна диаметром 100–200 нм и 20–40 нм; фуллереновая чернь, сажа Vulkan E-TEKinc., а также многостенные углеродные нанотрубки. После закрепления платины полученные образцы весьма отличаются как по площади поверхности (от 22 до 280 м²/г), так и по среднему размеру частиц металла (от 2.5 до 6–8 нм). Наибольшую площадь

¹ Платинусодержащие углеродные наноматериалы предоставлены ИПХФ РАН, г. Черноголовка, заведующий лабораторией, к.х.н. Тарасов Б.П.

поверхности имеют образцы катализатора FB-ОН-Pt(2), полученного на основе фуллереновой черни. При закреплении 10% Pt средний размер частиц металла составил 4–5 нм. Самый минимальный размер частиц Pt зафиксирован в случае катализатора Е-ТЕК (при содержании Pt 20% D=2.5 нм). Примечательно, что при закреплении Pt на углеродных нановолокнах и многостенных углеродных нанотрубках, средний размер частиц металла не зависит от природы УНМ и количества закрепленной Pt и составляет во всех случаях 6–8 нм (табл. 3, поз. 1 и 4-7). При этом при увеличении количества закрепляемого металла с 5 до 24.1% зафиксировано некоторое уменьшение площади поверхности катализатора (табл. 3, поз. 1 и 7) в случае использования в качестве носителя углеродных нановолокон диаметром 100–200 нм. Однако в аналогичном эксперименте с многостенными углеродными нанотрубками этого не произошло (табл. 3, поз. 4 и 5). Пятикратное увеличение диаметра углеродных нановолокон приводит к увеличению площади поверхности катализатора лишь в 2 раза (табл. 3, поз. 6 и 7).

Таким образом, судя по экспериментальным данным, природа УНМ в большей степени определяет площадь поверхности катализатора, а не размер частиц закрепленной Pt. Отсутствие увеличения размера частиц металла при увеличении его общего содержания в УНМ свидетельствует о том, что остается достаточное количество свободных функциональных групп, которые могут принимать участие в катализе, например, способствуя ориентации молекул субстрата.

Таблица 3

Характеристики и каталитическая активность металлсодержащих углеродных материалов в реакции гидроаминирования пропаналя 4-аминобензойной кислотой

№ п/п	Соединение	Содержание металла	S ^{b)} , м ² /г	D ^{c)} , нм	W·10 ⁶ , моль/л·с	TN ^{d)}	TN/S ^{e)}
1	КТ Pt5	5% Pt	116	6–8	10.39±0.51	2.03±0.10	0.58
2	FB-ОН Pt(2)	10% Pt	280	4–5	16.01±0.77	1.56±0.07	0.18
3	Е-ТЕК	20% Pt	181	2.5	37.46±0.51	1.82±0.02	0.33
4	MNT Pt1	4.43% Pt	22	6–8	7.49±0.26	1.65±0.06	2.57
5	MNT Pt5	22.6% Pt	24	6–8	24.77±1.02	1.07±0.04	1.53
6	УНВ Pt5	26.6% Pt	42	6–8	16.26±0.64	0.60±0.02	0.47
7	КТ Pt25	24.1% Pt	97	6–8	22.65±0.38	0.92±0.02	0.30
8	Pd/ФC ^{a)}	1.15% Pd	95	1	3.00±0.14	0.21±0.01	0.01
9	Pd/C ^{a)}	0.84% Pd	14	2	1.98±0.10	0.19±0.01	0.07

Условия: 2 ммоль пропаналя, 2 ммоль 4-аминобензойной кислоты; P_{H₂}=0.1 МПа, 30 мг Кат, 10 мг NaBH₄, 25 мл этанола;

Примечание. ^{a)} 200 мг Кат.

^{b)} S – удельная поверхность катализатора, м²/г.

^{c)} D – средний размер частиц металла, нм.

^{d)} TN – число оборотов реакции, моль/(г·ат·мин).

^{e)} TN/S – число оборотов реакции, отнесенное к удельной поверхности катализатора, моль/(г·ат·мин·м²).

Анализ полученных экспериментальных данных показал (табл. 3), что все изученные Pt-УНМ проявляют каталитическую активность в реакции гидроаминирования. Причем в одинаковых условиях наблюдаемая скорость реакции в присутствии платинусодержащих УНМ в 2.5–12.5 раз выше, чем в присутствии палладия на фуллереновой саже, и в 3–19 раз по сравнению с палладием на активированном угле (табл. 3). Сопоставление числа оборотов реакции показывает, что эффективность изученных Pt-УНМ в 3–10 раз выше, чем палладиевых катализаторов. Размер частиц платины не сильно сказывается на величине TN (табл. 3, поз. 1–3). Наивысшая скорость реакции зафиксирована для катализатора E-TEK, у которого $D=2.5$ нм, то есть меньше всех.

При закреплении Pt на углеродных нановолокнах диаметром 100–200 нм увеличение содержания металла почти в 5 раз приводит к росту скорости гидроаминирования в 2.2 раза. При этом эффективность снижается в той же степени (табл. 3, поз. 1 и 7). Уменьшение диаметра нановолокон приводит к снижению скорости реакции в 1.4 раза, и примерно так же уменьшается TN (табл. 3, поз. 6 и 7).

Увеличение содержания Pt в многостенных углеродных нанотрубках в 5 раз приводит лишь к трехкратному росту скорости гидрогенизационного аминирования. Эффективность катализаторов, наоборот, в случае MNT Pt1 выше в 1.5 раза (табл. 3, п. 4 и 5).

В целом, катализаторы на основе многостенных углеродных нанотрубок оказались наиболее эффективными (табл. 3). Они в 5–7 раз превосходят платину, закрепленную на саже, и в 3–5 раз аналог на основе углеродных нановолокон. При этом MNT Pt1 лучше MNT Pt5 в 1.7 раза. Учет площади поверхности катализатора (TN/S , табл. 3) не приводит к изменению тенденции.

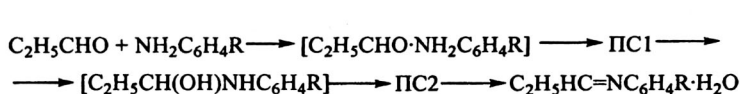
Таким образом, согласно проведенному исследованию содержащие платину УНМ очень активны в гидроаминировании пропаналя 4-аминобензойной кислотой. Наиболее эффективным из изученных катализаторов оказался MNT Pt1, представляющий собой многостенные углеродные нанотрубки, содержащие 4.43% платины.

3.3. Квантово-химические расчеты в исследовании реакции гидрогенизационного аминирования

В данной главе приведены результаты квантово-химических расчетов, полученные при изучении реакции образования азометинов, таутомерного равновесия имин \rightleftharpoons енамин, строения азометинов и их реакционной способности в гидрировании, а также влияния растворителя на эти процессы.

3.3.1. Компьютерное моделирование реакции образования азометинов

Изучение реакции образования азометинов проводилось на примере взаимодействия пропаналя с анилином, 3- и 4-аминобензойными кислотами (HF/6-31G, HyperChem 7.01 и PCGAMESS 7.1). Было установлено, что реакция взаимодействия пропаналя и аминов идет через два переходных состояния: ПС1 и ПС2, – и приводит к образованию азометина и воды (схема 2).



R = H, 3-COOH, 4-COOH

Схема 2

Из данных табл. 4 видно, что реакционная способность аминобензойных кислот в реакции конденсации с пропаналем ниже, чем у анилина. Рассчитанные значения энергии активации образования азометинов завышены, что, по-видимому, связано с проведением квантово-химических расчетов в газофазном приближении.

Таблица 4

Энергетические параметры стационарных точек и переходных состояний реакции пропанала с анилином, 3-аминобензойной кислотой и 4-аминобензойной кислотой

Соединение	$E_{\text{общ.}}$, кДж/моль	E^\ddagger , кДж/моль
Пропаналь анилин		
$[\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO} \cdot \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5]$	-1253682.51	
PC1	-1253464.94	217.57
$[\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{NHC}_6\text{H}_5]$	-1253698.99	
PC2	-1253442.05	256.94
$[\text{C}_2\text{H}_5\text{HC}=\text{NC}_6\text{H}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	-1253662.55	
Пропаналь 3-аминобензойная кислота		
$[\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO} \cdot \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]$	-1746039.64	
PC1	-1745818.22	221.42
$[\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{NHC}_6\text{H}_4\text{COOH}]$	-1746052.65	
PC2	-1745799.31	253.34
$[\text{C}_2\text{H}_5\text{HC}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}]$	-1746022.40	
Пропаналь 4-аминобензойная кислота		
$[\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO} \cdot \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]$	-1746059.73	
PC1	-1745819.65	240.08
$[\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{NHC}_6\text{H}_4\text{COOH}]$	-1746068.39	
PC2	-1745796.13	272.26
$[\text{C}_2\text{H}_5\text{HC}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}]$	-1746024.29	

Анализ структуры переходных состояний показал, что в PC1 атомы H₁, N, C, O практически находятся в одной плоскости: торсионный угол H₁NCO составляет 4.7°–6° (рис. 1), что благоприятно для дальнейшего образования связей C–N и O–H₁. Второе переходное состояние является неплоским ($\angle \text{H}_1\text{NCO} = 35^\circ - 39^\circ$), что обусловлено перестройкой всей молекулярной системы.

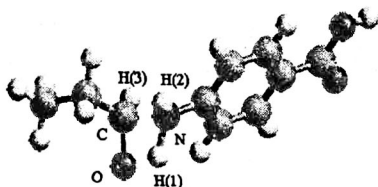
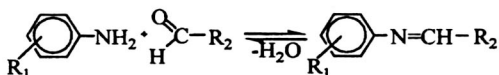


Рис. 1. PC1 взаимодействия 4-аминобензойной кислоты и пропанала.

3.3.2. Описание строения молекул пропилиденанилина и его замещенных аналогов

Одними из основных факторов, влияющих на скорость каталитического гидрирования азометинов, являются местоположение заместителя в бензольном кольце аминирующего агента и строение альдегидов. В связи с этим проведены предварительные расчеты (AM1, HyperChem 7.01) 64 молекул азометинов, отличающихся природой и местоположением заместителей в бензольном кольце, а также длиной и строением алкильного фрагмента, образование которых проходит по *схеме 3*, оценена их реакционная способность в гидрировании.

Схема 3



где: R₁ - 2-NH₂, 3-NH₂, 4-NH₂, 2-OH, 3-OH, 4-OH, 2-Cl, 3-Cl, 4-Cl, 2-Br, 3-Br, 4-Br, 2-COOH, 3-COOH, 4-COOH, 2-SO₃H, 3-SO₃H, 4-SO₃H;
R₂ - C₂H₅, -C₆H₁₃, -C₇H₁₅, -CH(C₂H₅)₂, -CH₂CH(CH₃)₂, -CH(CH₃)C₃H₇.

В качестве исходной молекулы была выбрана молекула пропилиденанилина (рис. 2). Молекула пропилиденанилина неплоская, торсионный угол $\angle\text{C}_3\text{N}_{10}\text{C}_{13}\text{C}_{14}=35.5^\circ$. Суммарный заряд на реакционном центре $>\text{C}=\text{N}-$ ($\Sigma q_{>\text{C}=\text{N}-}$) равен -0.203 (по Малликену), наибольший вклад в это значение дает заряд на

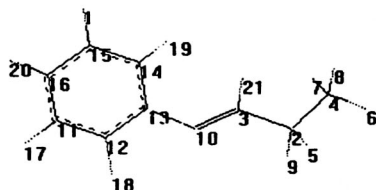


Рис. 2. Нумерация атомов молекулы пропилиденанилина.

атоме азота. Длина связи между атомом азота и атомом углерода азометиновой группы составила 1.29 Å. Значения граничных орбиталей молекулы пропилиденанилина составили:

$E_{\text{ВЗМО}} = -9.081$ эВ, $E_{\text{НСМО}} = -0.029$ эВ.

Анализ квантово-химических расчетов показал, что природа и местоположение заместителя в бензольном кольце в молекулах азометинов оказывают более существенное влияние на изменение энергетических, электронных и геометрических характеристик молекул, чем строение алкильного фрагмента. Таким образом, структура алкильного фрагмента мало будет влиять и на реакционную способность азометина при восстановлении до вторичного амина. В табл. 5 приведены энергетические, электронные и геометрические характеристики молекул замещенных пропилиденанилинов, из которой видно, что заместители I-ого рода повышают реакционную способность азометинов: величины $E_{\text{ВЗМО}}$ уменьшаются по абсолютному значению, значение $\Sigma q_{>\text{C}=\text{N}-}$ увеличивается. Результаты расчетов согласуются с экспериментальными данными.

Таблица 5

Характеристики замещенных пропилиденанилинов

Положение заместителя	Параметры молекул	Заместители I рода				Заместители II рода	
		-NH ₂	-OH	-Cl	-Br	-COOH	-SO ₃ H
2-	E _{взмo} , эВ	-8.243	-8.816	-9.128	-9.153	-9.265	-9.405
	E _{нсмо} , эВ	0.090	-0.047	-0.193	-0.020	-0.400	-0.576
	q(C), ед.зар.	-0.057	-0.038	-0.042	-0.023	-0.011	-0.002
	q(N), ед.зар.	-0.159	-0.160	-0.143	-0.159	-0.188	-0.198
	Σq(>C=N-), ед.зар.	-0.216	-0.198	-0.185	-0.182	-0.199	-0.200
	l(C=N), Å	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29
	∠CNCC	33.5°	29.1°	43.5°	70.4°	68.2°	81.3°
3-	μ, D	0.67	1.93	2.57	1.90	1.56	2.84
	E _{взмo} , эВ	-8.539	-9.066	-9.241	-9.308	-9.443	-9.759
	E _{нсмо} , эВ	0.090	-0.101	-0.265	-0.297	-0.555	-0.916
	q(C), ед.зар.	-0.047	-0.044	-0.044	-0.044	-0.043	-0.037
	q(N), ед.зар.	-0.156	-0.153	-0.155	-0.153	-0.156	-0.158
	Σq(>C=N-), ед.зар.	-0.203	-0.197	-0.199	-0.197	-0.199	-0.195
	l(C=N), Å	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29
4-	∠CNCC	39.8°	38.4°	35.7°	36.3°	32.9°	34.3°
	μ, D	0.63	2.55	1.45	2.95	2.58	4.36
	E _{взмo} , эВ	-8.263	-8.734	-9.093	-9.156	-9.512	-10.032
	E _{нсмо} , эВ	0.075	-0.073	-0.328	-0.390	-0.765	-1.129
	q(C), ед.зар.	-0.062	-0.057	-0.045	-0.042	-0.034	-0.019
	q(N), ед.зар.	-0.145	-0.147	-0.154	-0.156	-0.161	-0.168
	Σq(>C=N-), ед.зар.	-0.207	-0.204	-0.199	-0.198	-0.195	-0.187
	l(C=N), Å	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29
	∠CNCC	31.4°	32.3°	35.6°	37.5°	38.7°	44.3°
	μ, D	1.66	2.64	2.32	2.50	3.87	6.00

3.3.3. Влияние эффектов сольватации на реакционную способность азометинов

Каталитическое восстановление азометинов протекает в жидкой фазе, поэтому растворитель оказывает влияние и на выход конечных продуктов, и на механизм реакции. Для изучения влияния растворителя были использованы две модели: супрамолекулярная и континуальная. В рамках супрамолекулярной модели методом AM1 изучены аддукты молекул азометинов в окружении 1–3 молекул растворителя (этанола или 2-пропанола) с учетом распределения электронной плотности в молекуле азометина, которая сконцентрирована на реакционном центре связи >C=N-.

Моделирование полной сольватной оболочки рассматриваемых азометинов с применением континуальной модели проводилось методом AM1-SM1 и методом PCM программы PCGAMESS 7.1 (HF/6-31G).

В окружении растворителя молекулы азометинов подвергаются дополнительной поляризации, возникающей за счет электростатического взаимодействия растворенного соединения с растворителем, о чем

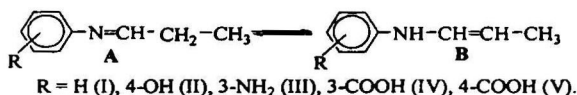
свидетельствует перераспределение электронной плотности молекул, при этом их геометрия не изменяется. Сопоставляя результаты квантово-химических расчетов изолированных и сольватированных молекул, полученных разными методами в двух моделях сольватации, можно отметить похожую тенденцию в изменении энергетических, электронных и геометрических характеристик молекул азометинов при учете эффектов растворителя.

3.3.4. Прототропная таутомерия некоторых азометинов

Проведенный методом ЯМР (^1H , ^{13}C) спектроскопии анализ строения азометина – 4-(пропилиденамино)бензойной кислоты и его спиртового раствора – показал наличие явления имин-енаминной таутомерии. В ^1H ЯМР спектре наблюдаются два неперекрывающихся сигнала от протонов, находящихся в азометиновой группе $-\text{N}=\text{CH}-$ (9.37 м.д., с) и в енаминной группе $>\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-$ (9.72 м.д., с), отношение интегральных интенсивностей которых составляет 1:2.8.

В связи с этим проведено квантово-химическое изучение (HF/6-31G) имин-енаминного равновесия (схема 4, А - азометин, В - енамин) в газовой фазе и в этаноле с использованием континуального подхода метода РСМ (PCGAMESS 7.1).

Схема 4



Положение равновесия в парах таутомеров определяется значениями общих энергий таутомерных форм. Согласно полученным результатам $E_{\text{общ}}$ енамина имеет более низкое значение по сравнению с $E_{\text{общ}}$ ими́на в каждой из таутомерных пар, рассчитанных в газовой фазе. По результатам расчетов таутомеров в среде этанола величина общей энергии 4-(пропилиденамино)фенола ниже, чем у соответствующего ему енами́на. Следует отметить, что таутомерные формы могут существовать в состоянии равновесия, если разница их энергий невелика и находится в пределах 10–20 кДж/моль. В нашем случае разница в величинах общих энергий составляет 3.2–17.5 кДж/моль в газовой фазе и 1–15.9 кДж/моль в этаноле (табл. 6). Следовательно, в реакционной массе могут присутствовать обе формы, что также подтверждено экспериментально.

Таблица 6

Энергетические характеристики таутомерного равновесия в газовой фазе и в этаноле

Пары таутомеров	R ^{а)}	ΔE, кДж/моль		ΔH ^{б)} , кДж/моль		ΔS, Дж/моль·К		ΔG, кДж/моль	
		Газовая фаза	Этанол	Газовая фаза	Этанол	Газовая фаза	Этанол	Газовая фаза	Этанол
I	-H	8.4	5.3	-7.0	-7.7	0.1	7.1	-7.0	-9.8
II	-OH	3.2	1.0	-2.5	1.1	1.9	-0.8	-3.0	0.9
III	-NH ₂	11.2	7.5	-9.6	-5.0	-0.4	-10.1	-9.4	-2.0
IV	-COOH	6.8	3.1	-5.4	-3.3	0.8	1.6	-5.6	-3.8
V	-COOH	17.5	15.9	-15.3	-16.2	-1.1	0.5	-15.0	-16.3

Примечание. ^{а)} Обозначение см. на схеме 4.

^{б)} ΔH_c = ΔE + ΔZPE, где E – общая энергия; ZPE – энергия нулевых колебаний.

Константа равновесия таутомерного процесса K_p записывается как:

$$K_p = [\text{энамин}]/[\text{имин}]$$

Изменение свободной энергии ΔG в результате перехода азометиновой формы в энаминную определяется следующим образом: $\Delta G = -RT \ln K_p$

Следовательно, $K_p = \exp(-\Delta G/RT)$.

Рассчитанная константа равновесия K_p , равная единице, указывает на то, что в реакционной массе таутомеры должны находиться в соотношении 1:1.

Таблица 7

Составляющие энергии сольватации таутомеров в этаноле^{a)}

Таутомер ^{b)}		$E_{эл.}$	$E_{кав.}$	$E_{дисп.}$	$E_{отт.}$	E_c ^{c)}	$E_{исл.}$
-Н	I(A)	-29.7	78.7	-57.4	22.0	13.7	43.4
-Н	I(B)	-22.0	77.7	-56.4	21.9	21.2	43.2
-ОН	II(A)	-47.1	83.3	-59.2	22.0	-0.9	46.1
-ОН	II(B)	-40.5	82.6	-58.3	21.5	5.3	45.8
-NH ₂	III(A)	-39.7	85.7	-60.4	22.7	8.3	48.1
-NH ₂	III(B)	-33.9	84.6	-59.8	22.3	13.3	47.1
-COOH	IV(A)	-54.2	92.0	-63.3	22.8	-4.8	49.4
-COOH	IV(B)	-48.9	91.0	-64.4	22.2	0.0	48.9
-COOH	V(A)	-56.7	92.0	-64.9	22.7	-6.8	49.9
-COOH	V(B)	-54.3	91.0	-64.1	22.3	-5.1	49.2

Примечание. ^{a)} Значения энергий приведены в кДж/моль.

^{b)} Обозначение см. на схеме 4.

^{c)} $E_c = E_{эл.} + E_{кав.} + E_{дисп.} + E_{отт.}$, где $E_{эл.}$ – энергия электростатического взаимодействия между зарядами растворенного вещества и молекулами растворителя; $E_{кав.}$ – кавитационная энергия, необходимая для образования полости в растворителе; $E_{дисп.}$ – дисперсионная составляющая энергии взаимодействия; $E_{отт.}$ – энергия ядерного отталкивания. $E_{исл.} = E_{кав.} + E_{дисп.} + E_{отт.}$.

Термодинамические характеристики сольватации таутомерных форм, приведенные в табл. 8, показывают, что при переходе вещества из газовой фазы в раствор наблюдается выделение тепла ($\Delta H_c < 0$). Энтальпия вносит наибольший вклад в свободную энергию при 289 К. Изменение энтропии имеет небольшое отрицательное значение ($\Delta S_c < 0$), что указывает на дополнительное структурирование при образовании сольватной оболочки.

Таблица 8

Термодинамические характеристики сольватации таутомеров в этаноле

Таутомер	ΔH_c , кДж/моль	ΔS_c , Дж/моль·К	ΔG_c , кДж/моль
I(A)	-21.5	-9.7	-18.6
I(B)	-22.2	-2.7	-21.4
II(A)	-40.3	-5.2	-38.8
II(B)	-34.7	-7.8	-36.2
III(A)	-35.5	2.3	-36.2
III(B)	-31.0	-7.3	-28.8
IV(A)	-46.1	-5.3	-44.5
IV(B)	-44.1	-4.5	-42.7
V(A)	-48.6	-2.8	-47.8
V(B)	-49.5	-1.3	-49.1

Анализ энергетических, электронных и геометрических характеристик рассматриваемых таутомеров в среде растворителя показал, что значения энергии ВЗМО таутомерных форм более отрицательны, чем $E_{ВЗМО}$ этих же

соединений в газовой фазе, причем разница $E_{\text{ВЗМО}}$ изолированной и сольватированной молекул иминов больше, чем изменение у енаминов. Величины энергии НСМО сольватированных молекул таутомеров уменьшаются.

Учет сольватации способствует появлению дополнительной поляризации азометинов и енаминов. Наблюдается увеличение значений дипольных моментов и электронной плотности на реакционных центрах молекул связях $>C=N-$ и $>C=C<$, что повышает способность положительно заряженные частицы.

Таким образом, наличие достаточно устойчивых равновесных таутомерных форм указывает на то, что при гидрировании будут восстанавливаться и азометин, и енамин. С учетом того, что активированный на кластерах палладия водород заряжен положительно, енамин должен восстанавливаться легче. Применительно к процессу получения вторичных жирно-ароматических аминов не важно, какая из двойных связей восстанавливается, конечный продукт один (схема 1).

3.3.5. Реакционная способность азометинов и енаминов в жидкофазном каталитическом гидрировании

Как уже отмечалось, гидрогенизационное аминирование – сложный, включающий несколько стадий процесс. Особый интерес вызывает стадия восстановления азометинов, образующихся в результате аминирования альдегидов, поскольку на сегодняшний день отсутствует единое мнение о механизме каталитического гидрирования.

При сопоставлении значений кинетических характеристик реакции (табл. 1) с данными расчетов методами AM1 и ab initio (HF/6-31G) можно отметить рост константы скорости реакции с увеличением значений суммарных зарядов (Σq) на реакционных центрах $>C=N-$ и $>C=C<$ (рис. 3).

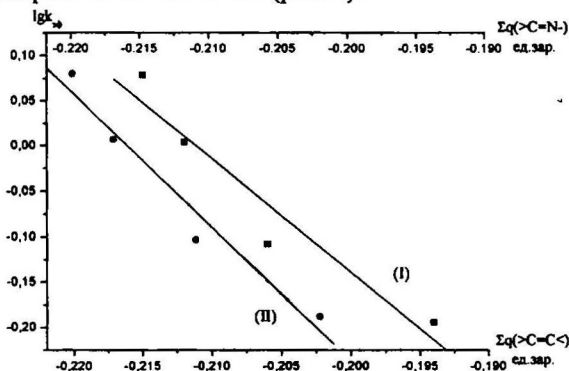


Рис. 3. Зависимость логарифма эффективных констант скорости от суммарных зарядов на реакционных центрах $>C=N-$ (I) и $>C=C<$ (II) молекул.

В нашем случае полученная зависимость $\lg k_{\text{эф.}} = f(\Sigma q_{>C=N-})$ описывается линейным уравнением (1), а зависимость $\lg k_{\text{эф.}} = f(\Sigma q_{>C=C<})$ – линейным уравнением (2):

$$\lg k_{\text{эф.}} = (-12.47 \pm 2.53) \Sigma q_{>\text{C}=\text{N}} + (-2.63 \pm 0.52), r=0.96 \pm 0.04 \quad (1),$$

$$\lg k_{\text{эф.}} = (-14.86 \pm 2.18) \Sigma q_{>\text{C}=\text{C}} + (-3.21 \pm 0.46), r=0.98 \pm 0.02 \quad (2).$$

Полученные уравнения могут использоваться для предсказания скорости гидрирования только для молекул близкого строения при проведении реакции в аналогичных условиях. Учет растворителя позволяет более корректно оценить реакционную способность соединений.

Основные выводы

1. Впервые проведено жидкофазное каталитическое гидрогенизационное аминирование пропаналя рядом функциональных производных анилина с образованием вторичных жирно-ароматических аминов в мягких условиях в присутствии Pd/C. Строение азометинов и продуктов реакции доказано методами ИК, ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии.

2. Впервые изучена каталитическая активность металлсодержащих (Pt, Pd) углеродных наноматериалов в реакции каталитического гидроаминирования пропаналя 4-аминобензойной кислотой. Показано, что использование для металлсодержащих катализаторов в качестве носителей углеродных наноматериалов способствует увеличению каталитической активности металлов в реакциях гидроаминирования.

3. С применением квантово-химических неэмпирических методов расчета (HF/6-31G) впервые изучены маршрут и переходные состояния реакции образования азометинов. Показано, что реакция идет через два переходных состояния с образованием соответствующего промежуточного продукта полуаминала (карбиноламина) до конечных продуктов – азометина и воды.

4. Изучение влияния структуры азометинов, а именно природы и местоположения заместителя в бензольном кольце и строение алкильного фрагмента, показало, что наибольшее влияние на особенности энергетических, электронных и геометрических характеристик молекул оказывают природа и местоположение заместителя в бензольном кольце, чем изменение строения алкильного фрагмента молекул.

5. Методом ^1H ЯМР спектроскопии доказано существование в растворе имин-енаминной таутомерии, причем енаминная форма преобладает.

6. При изучении влияния растворителя на энергетические, электронные и геометрические характеристики азометинов и енаминов показано, что появляется дополнительная поляризация молекул, в результате которой увеличивается электронная плотность на реакционных центрах $>\text{C}=\text{N}-$ и $>\text{C}=\text{C}<$ соединений, значения длин связей и углов изменяются мало.

Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих публикациях:

Публикации в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК:

1. Животягина С.Н., Ключев М.В., Волкова Т.Г., Магдалинова Н.А. Квантовохимическое исследование строения молекул азометинов и их

реакционной способности в жидкофазном каталитическом гидрировании // Известия вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 7. С. 28-32.

2. Магдалинова Н.А., Волкова Т.Г., Ключев М.В. Молекулярное моделирование хлорзамещенных алкилиденанилинов и прогнозирование скорости гидрирования // Известия вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 10. С. 17-20.

3. Волкова Т.Г., Ключев М.В., Магдалинова Н.А. Квантовохимические расчеты и прогнозирование скорости гидрирования ненасыщенных органических соединений // Известия вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52, № 3. С. 3-10.

Другие публикации:

4. Животягина С.Н., Ключев М.В., Волкова Т.Г., Магдалинова Н.А. Моделирование влияния растворителя на процесс восстановления пропилиденанилинов // Вестник ИвГУ, серия «Биология. Химия. Физика. Математика». 2005г. Вып.3. С. 24-29.

5. Магдалинова Н.А., Животягина С.Н., Ключев М.В., Волкова Т.Г. Квантовохимические параметры замещенных пропилиденанилинов // Вестник ИвГУ. Иваново, 2006. Вып. 3. С. 46-52.

6. Магдалинова Н.А., Ключев М.В., Волкова Т.Г., Животягина С.Н. Строение азометинов и их реакционная способность в гидрировании: квантовохимический подход. Деп. в ВИНТИ 04.04.07. № 373-B2007. 19 с.

7. Магдалинова Н.А., Ключев М.В., Волкова Т.Г. Гидрирование на палладиевом катализаторе, нанесенном на фуллереновую сажу // Органические и гибридные наноматериалы: первая школа-семинар молодых ученых. Иваново: ИвГУ, 2008. С. 153-155.

8. Магдалинова Н.А., Груздев М.С. Исследование продуктов гидроаминирования пропаналя *n*-аминобензойной кислотой методами ЯМР- и ИК-спектроскопии // Материалы 5-ой Зимней школы-конференции «Магнитный резонанс и его приложения». С.-Петербург, 2008. С. 144-147.

9. Животягина С.Н., Магдалинова Н.А. Теоретическое исследование молекул азометинов и таутомерных им енаминов, полученных на основе анилина, его производных и ряда алифатических альдегидов // Тезисы докл. науч. конф. «Молодая наука в классическом университете». Иваново, 2005. С. 5.

10. Животягина С.Н., Ключев М.В., Волкова Т.Г., Магдалинова Н.А. Взаимосвязь строения молекул некоторых азометинов с их электронными и геометрическими характеристиками // Тезисы докл. II школы-семинара «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул». Иваново, 2005. С. 73.

11. Животягина С.Н., Ключев М.В., Волкова Т.Г., Магдалинова Н.А. Изучение взаимосвязи между химической структурой азометинов и их реакционной способностью // Тезисы докл. VIII научной школы-конференции по органической химии. Казань, 2005. С. 35.

12. Магдалинова Н.А., Корсаков А.С., Животягина С.Н., Клюев М.В., Гиричева Н.И. Квантово-химическое изучение геометрического строения молекул некоторых азометинов // Тезисы докл. I Всероссийской школы-конференции «Молодые ученые – Новой России. Фундаментальные исследования в области химии и инновационная деятельность». Иваново, 2005. С. 19.

13. Животягина С.Н., Магдалинова Н.А. Квантовохимическое моделирование влияния природы заместителя на реакционную способность пропилиденанилинов в гидрировании // Тезисы докл. науч. конф. «Молодая наука в классическом университете». Иваново, 2006. С. 9.

14. Магдалинова Н.А., Животягина С.Н., Волкова Т.Г., Клюев М.В. Квантовохимическое изучение влияния растворителя на скорость восстановления азометинов // Тезисы докл. I Региональной конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем». Иваново, 2006. С. 22-23.

15. Магдалинова Н.А., Клюев М.В., Волкова Т.Г. Молекулярное моделирование хлорзамещенных алкилиденанилинов и прогнозирование скорости гидрирования // Материалы III школы-семинара «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул». Иваново, 2007. С. 124-125.

16. Магдалинова Н.А. Моделирование реакции образования пропилиденанилина в газовой фазе // Материалы XV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных по фундаментальным наукам «Ломоносов-2008», Химия. Москва, 2008. С. 482.

17. Волкова Т.Г., Магдалинова Н.А., Клюев М.В. Компьютерное моделирование реакции взаимодействия аминокислот с алифатическими альдегидами // Тезисы докл. XIV Симпозиума по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул. Челябинск, 2008. С. 67.

18. Magdalina N.A., Volkova T.G., Klyuev M.V. Study of hydrogenization amination of propanal by *m*- and *p*-aminobenzoic acids in the presence of Pd/C // 2nd International IUPAC Conference on Green Chemistry. Russia. Moskwa - S.-Peterburg, 2008. P. 148.

19. Магдалинова Н.А., Львова Ю.Э., Волкова Т.Г., Клюев М.В. Роль растворителя в жидкофазном каталитическом гидрировании азометинов: квантово-химический подход // Тезисы докл. III Региональной конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем». Иваново, 2008. С. 103.

Магдалинова Наталья Александровна

**АЛКИЛИДЕНАНИЛИНЫ: СТРУКТУРА И
РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ В ГИДРИРОВАНИИ**

Специальность 02.00.03 – органическая химия
02.00.04 – физическая химия

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Подписано в печать 4.05.2009.
Формат 60×84 1/16. Бумага писчая.
Печать плоская. Усл. печ. л. 0.93. Уч.-изд. Л. 1.0. Тираж 100 экз.

Издательство «Ивановский государственный университет»
153025 Иваново, ул. Ермака, 39
(4932) 93-43-41

